

*Шатковский Я.А., Закиров И.Ф., Карташов В.В.*

## **ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ**

*Аннотация.* Исследован процесс приготовления пористого композиционного керамического материала на основе цирконата гадолия, армированного керамическим волокном, включающий синтез пенокриогеля с добавкой  $Gd_2Zr_2O_7$ , цикл замораживание - оттаивание, сушку и спекание. Обсуждены особенности микроструктуры и фазового состава пористой керамики  $Gd_2Zr_2O_7$ , связанные с армированием керамическими волокнами.

*Ключевые слова:* цирконат гадолия, поливиниловый спирт, пенокриогели, керамический композиционный материал, керамические волокна, пористая керамика.

*Abstract.* The process of preparing porous composite ceramic material based on gadolinium zirconate, reinforced with ceramic fiber, including synthesis of foam-cryogel with the addition of  $Gd_2Zr_2O_7$ , the freezing – thawing, drying and sintering, was investigated. Microstructure and phase composition of porous  $Gd_2Zr_2O_7$  ceramics in connection with reinforcement using ceramic fibers are discussed.

*Keywords:* gadolinium zirconate, polyvinyl alcohol, foam-cryogels, ceramic composite material, ceramic fibers, porous ceramics.

### **Введение**

Пористые керамические композиционные материалы на основе цирконата гадолия ( $Gd_2Zr_2O_7$ ), являются перспективным направлением в промышленности и ядерной энергетике благодаря сочетанию таких свойств, как высокая термическая, коррозионная и радиационная стойкость, низкая температура спекания и низкая теплопроводность (меньшая, чем для классических составов  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ). Могут использоваться в качестве термического барьерного покрытия, позволяющих значительно расширить температурный интервал применения за счет сочетания таких свойств, как высокие температуры плавления, фазовая стабильность в широком температурном интервале и низкая химическая активность, а также в качестве матричного и иммобилизационного материала для подготовки к долговременному хранению или окончательному захоронению высокоактивных отходов [1,8,9].

К одному из способов порообразования в керамике, относится проведение непосредственно в ней химической реакции, сопровождающейся выделением газа. Вязкие растворы некоторых высокомолекулярных соединений, например, ПВС обладают свойствами ПАВ, поэтому проявляют себя хорошими

стабилизаторами пены [2,3]. Замораживание водного раствора ПВС и последующее его размораживание приводит к образованию упругих криогелей [4], а проведение аналогичного криогенного цикла со вспененным раствором способствует формированию пенокриогелей [5]. Одним из способов упрочнения пористых материалов является армирование.

Целью настоящей работы заключалась в совершенствовании технологического процесса синтеза керамики на основе цирконата гадолиния, армированной керамическими волокнами, с регулируемой пористостью керамической матрицы и с последующим исследованием деформационного поведения, прочностных и механических свойств, в том числе создание основ технологии получения композиционных материалов [3,9].

### **Технология получения пористого керамического композиционного материала**

Композитный материал синтезировали по следующей технологии: предварительно синтезированный порошок  $Gd_2Zr_2O_7$  измельчали в планетарной мельнице “Pulverisette 6” в водной среде. Полученную суспензию смешивали с керамическим волокном, сушили при комнатной температуре. Далее в определенном соотношении вводили 10% водный раствор ПВС с добавлением вспенивателей (смешение порошков хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта производилось при постоянном перемешивании) и проводили замораживание при  $-20^{\circ}C$  в течение суток. После оттаивания и сушки на воздухе при  $70^{\circ}C$  до постоянной массы, образцы материалов спекали при  $1500^{\circ}C$  в течение 2,5 часов. На рисунке 1 представлена технологическая схема получения пористой композиционной керамики на основе порошка  $Gd_2Zr_2O_7$ .

### **Применение керамического волокна для создания композитного материала**

В процессе исследований использовался порошок цирконата гадолиния с добавлением керамических волокон следующего состава:  $SiO_2$  - 30%;  $Al_2O_3$  - 54%;  $ZrO_2$  - 16%; щелочи < 0,25%;  $Fe_2O_3+Ti_2O$  < 0,2%, с температурой плавления  $1760^{\circ}C$ . Оптимальное время измельчения для получения волокон со средней длиной  $200\text{ мкм} \pm 60\text{ мкм}$  было определено – 15-25 секунд (Рисунок 2). Оптимальное содержание керамического волокна составляет 10 масс. %

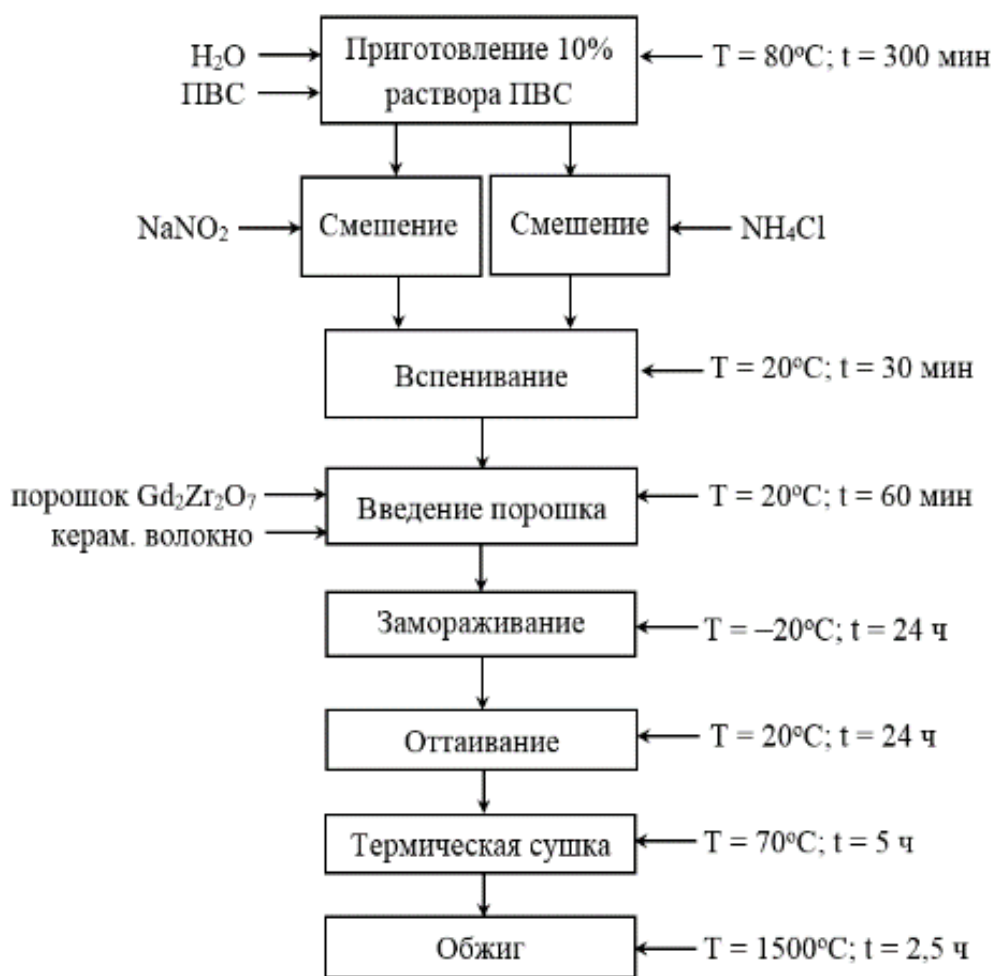


Рисунок 1 – Технологическая схема получения пористой композиционной керамики на основе порошка  $Gd_2Zr_2O_7$

Введение керамического волокна до 10 масс. % приводит к снижению прочностных свойств керамического композита, вероятно, из-за значительного увеличения пористости керамического слоя до 50%. Однако увеличение содержания волокон в композите способствует более стабильным материалам. Было обнаружено, что композиты с содержанием волокон более 13 масс. % практически не спекались при температуре выше 1200 °С и разрушались при выгрузке из печи.

Волокна позволяют блокировать нежелательные процессы приводящие к нарушению структуры формируемого пористого материала и способствуют усилению твердости образцов. Для успешного применения керамических волокон в создании таких инновационных материалов, помимо химической и термической стабильности при повышенных температурах, к ним предъявляется ряд других требований.

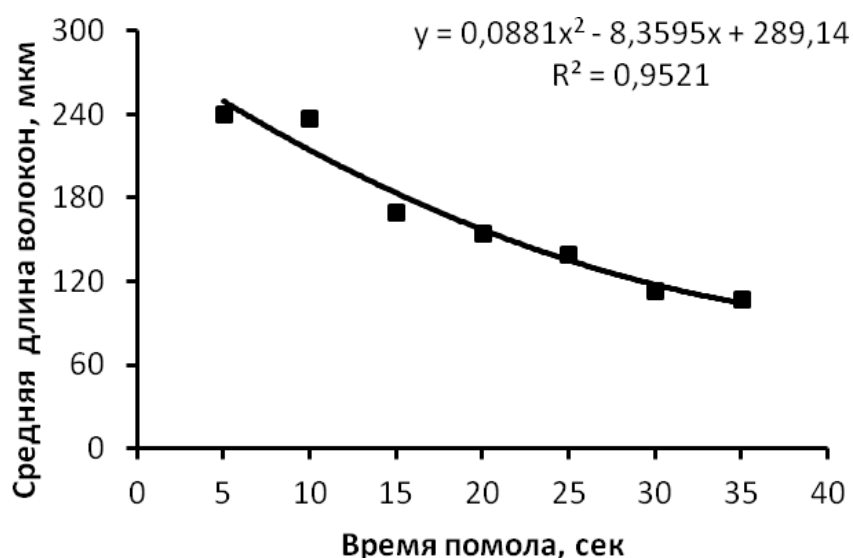
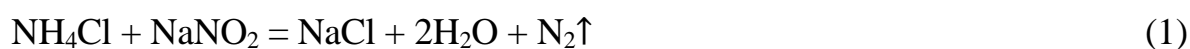


Рисунок 2 – Зависимость средней длины волокон от времени помола

Первым из них является достаточная гибкость – для того, чтобы возможным было изготовление заготовок различной формы и размеров для дальнейшего формования композита. Достаточную гибкость, даже для материалов с высоким модулем упругости, обеспечивает малый диаметр волокон – гибкость обратно пропорциональна четвертой степени диаметра волокна.

### **Особенности процесса формирования высокоразвитой пористой структуры**

Процесс вспенивания происходил в результате смешения хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта (ПВС) при постоянном перемешивании за счет протекания химической реакции с выделением газообразного азота:



Кратность образующейся пены  $\beta = 5$ .

Достоинства предлагаемой реакции для генерирования газов состоят в том, что она является экзотермической, а нагрев реакционной смеси способствует гомогенизации исходного раствора поливинилового спирта. При проведении данной реакции наблюдается заметное увеличение температуры раствора вследствие высоких значений тепловых эффектов реакций. Отсутствие углекислого газа в пенах благотворно сказывается на их устойчивости вследствие подкисления среды. Самая устойчивая пена формируется в системах, содержащих в качестве восстановителей хлорид или нитрат аммония. В процессе

реакции образуется не только азот, но и хлорид натрия, присутствие которого в полимерной матрице, упрочняет пенокриогель и повышает его термостойкость.

После приготовления раствора ПВС, в систему для определения влияния усиливающих добавок вводили пластификатор (глицерин) в соотношении 1:1. После процесса заморозки – оттаивания выявили, что пластификатор напрямую влияет на увеличение объёма образца.

Керамические композиционные материалы с контролируемой пористостью, распределёнными внутри микротрещинами и фрагментированной структурой, обладают преимущественной термостойкостью.

В определенной степени рассеянная пористость повышает вязкость разрушения жаростойких материалов благодаря микроастрескиванию и торможению растущих трещин микропорами.

Влияние пор на термостойкость определяется сложной ролью их в трансформации напряжений: экранизацией, концентрацией, глушением напряжений при заходе трещины в пору (интеркристаллитные трещины) или выходом трещины из поры в кристалл (транскристаллитные трещины) и т.п.

На рисунке 3 представлен внешний вид поверхности полученной пористой керамики с содержанием 45 и 50% масс. порошка цирконата гадолиния.

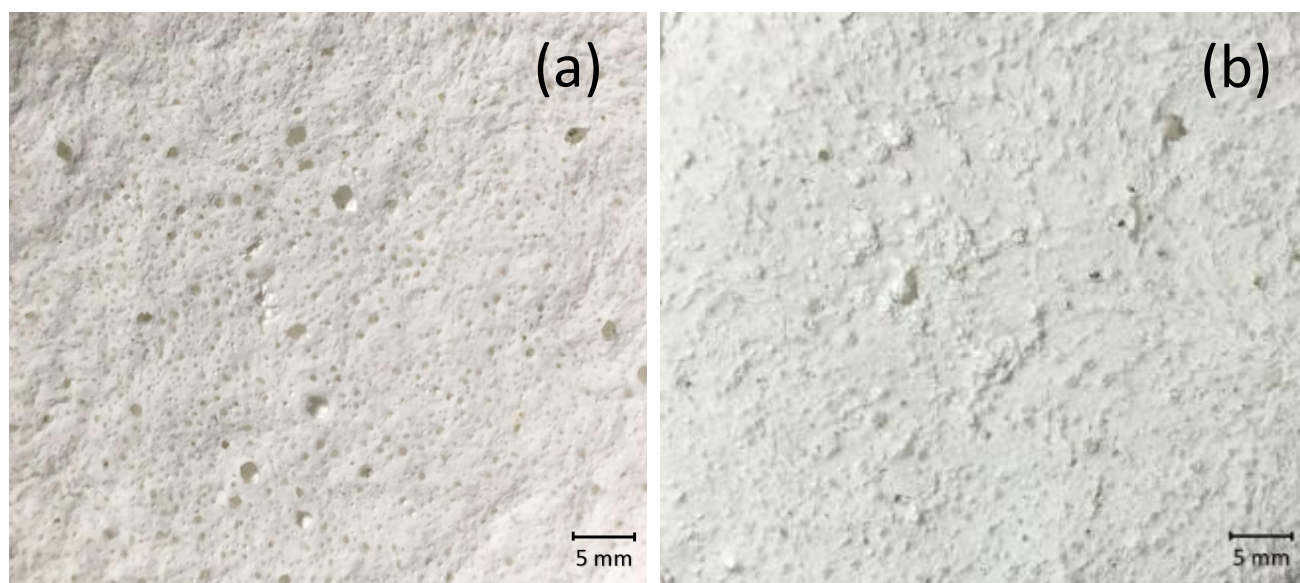


Рисунок 3 – Поверхность пористой керамики: (a) – с содержанием 45% масс. порошка  $Gd_2Zr_2O_7$ ; (b) – с содержанием 50% масс. порошка  $Gd_2Zr_2O_7$

### **Кинетическая зависимость процесса сушки пористых материалов**

Операция сушки является одной из наиболее важных характеристик при рассмотрении технологического процесса синтеза керамического материала. Эффективность данной операции зависит от дисперсности, структуры и физико-химические свойств композитного материала. Продолжительность и параметры

операции сушки должны строго контролироваться во избежание высокой влажности обжигаемого образца или чрезмерной пересушки материала, нежелательного растрескивания и разрушения.

Внешними параметрами операции сушки и нагрева являются значения температуры, скорости и влагосодержания материала. На кривой кинетики сушки можно выделить три участка: прогрева, постоянной скорости (первый период) и падающей скорости (второй период). Период прогрева обычно незначителен по сравнению с другими периодами сушки. В периоде постоянной скорости сушки интенсивность процесса определяется внешними условиями, в периоде падающей скорости интенсивность удаления влаги зависит от сопротивления влагопереносу внутри материала.

На рисунке 4 представлена полученная во время исследований зависимость влажности изделия от времени сушки при комнатной температуре и при температуре теплоносителя в сушильной камере  $70^{\circ}\text{C}$ .

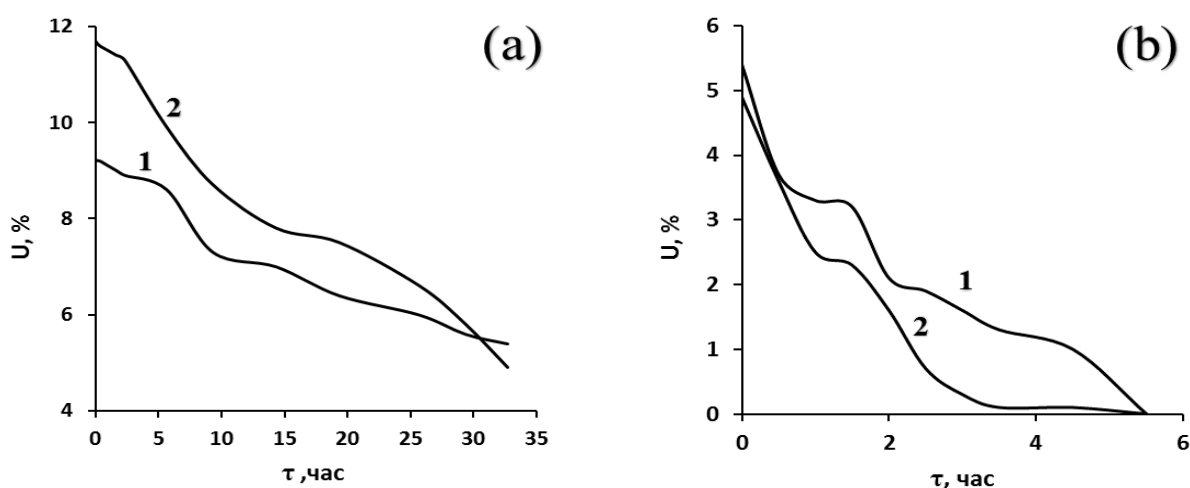


Рисунок 4 – Зависимость изменения влажности изделия от времени сушки при постоянной температуре (содержание порошка 50 масс.% (линия 1) и 45 масс.% (линия 2)): (а) на воздухе при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ; (б) в сушильном аппарате при  $T = 70^{\circ}\text{C}$

Сушка пористых материалов отличается длительностью процесса и для выбора оптимального режима работы оборудования необходимо определять время сушки конкретного продукта при определенных внешних условиях.

При исследовании процесса удаления влаги из пористых материалов были проведены эксперименты по сушке образцов пористой керамики на воздухе и в сушильном аппарате. В зависимости от времени пребывания изделия в сушилке определялось изменение массы материала во времени. После проводился расчет влажности изделия и скорости изменения содержания влаги в продукте.

## Микроструктурный анализ пористых керамических материалов

Микроструктурные исследования пористой керамики проводили с помощью микроструктурного или металлографического метода применяемого для исследования поверхности металлических и керамических поверхностей с помощью оптического (металлографического) микроскопа, позволяющий анализировать объекты с увеличением до 100 мкм. С помощью данного микроструктурного анализа, проведено изучение следующих параметров микроструктуры: формы, размеры и строения пор; фазовый состав пористой керамики и так далее.

Роль микроструктуры для большинства типов керамических материалов сводится в основном к влиянию пористости. Имеющиеся поры уменьшают площадь поперечного сечения материала, к которой приложена нагрузка, и действуют так же, как концентраторы напряжений. На практике обнаруживается, что прочность пористой керамики определяется количеством пор и меняется с повышением пористости примерно экспоненциально.

Для проведения исследования необходимо сделать шлиф образца и рассмотреть поверхность среза под увеличением на наличие дефектов, микротрещин. Поверхность образцов исследовали с помощью металлографического анализа. Подготовку шлифов осуществляли с помощью системы пробоподготовки Struers. Съемку поверхности шлифов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе Olympus GX-71F.

На рисунке 5 представлены снимки микроструктуры пористых материалов на основе порошка цирконата гадолиния, армированного керамическими волокнами. Исследования показали, что наилучшими характеристиками обладают материал с содержанием 45 и 50 масс. % порошка  $Gd_2Zr_2O_7$ . Этот интервал содержаний в дальнейшем использовали для получения конструкционной пористой керамики.

Приведенные на рисунках 5a-5b (первый образец) и 5c-5d (второй образец) микроструктуры пористых материалов с одинаковым содержанием порошка  $Gd_2Zr_2O_7$  обличаются тем, что микроструктура первого образца характеризуется большей поверхностью контакта с воздухом и нагревателем при сушке, чем во втором образце. В тоже время, второй образец в отличие от первого образца имеет большую плотность порового пространства.



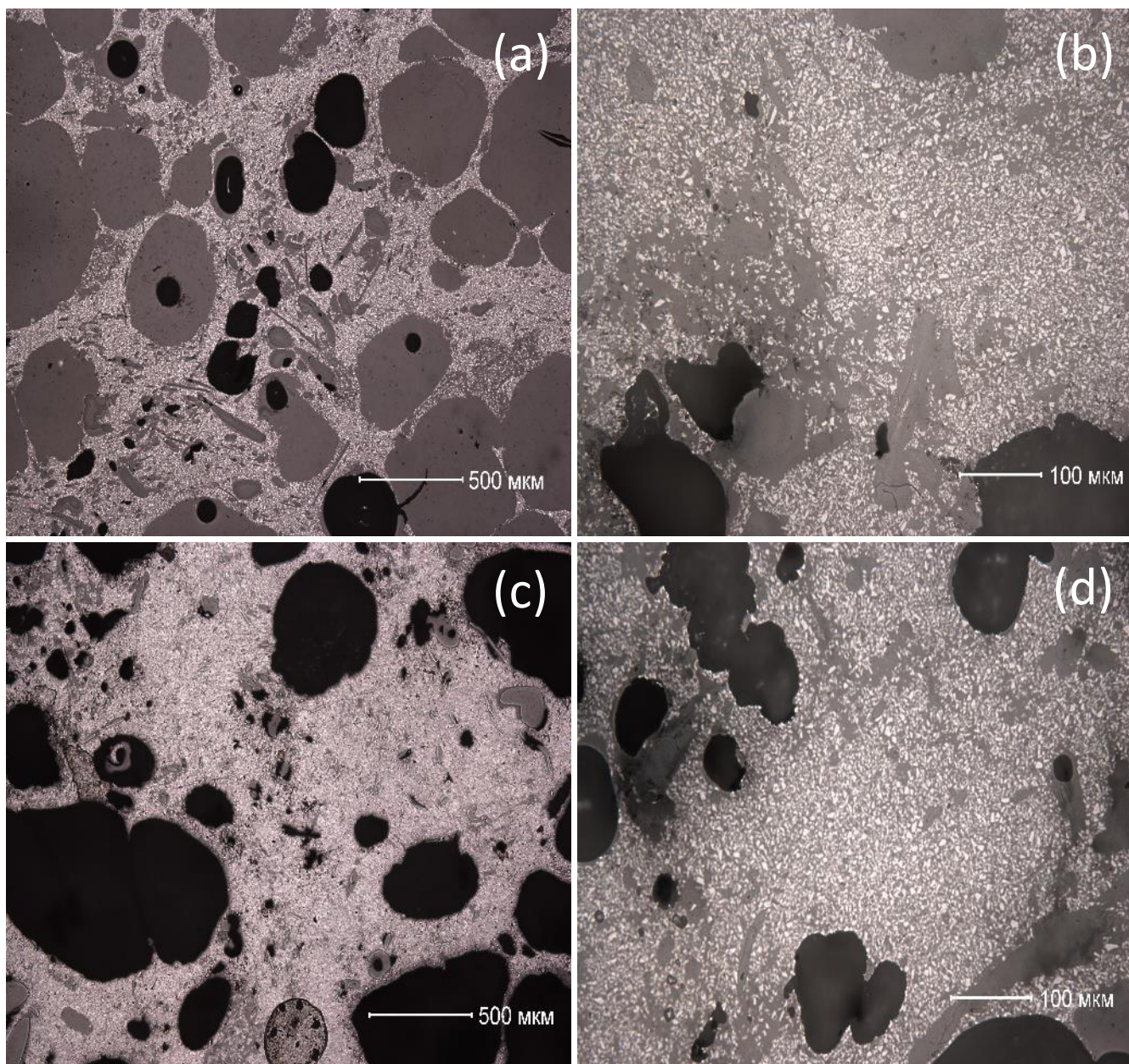


Рисунок 5 – Микроструктура пористых материалов на основе порошка  $Gd_2Zr_2O_7$ : (a) и (b) – увеличение  $\times 5$  и  $\times 20$ , с содержанием 45 масс. % порошка; (c) и (d) – увеличение  $\times 5$  и  $\times 20$ , с содержанием 50 масс. % порошка;

### **Основные параметры прочностных и теплоизоляционных свойств керамики**

Исследование микротвердости проводили при помощи прибора ПМТ-3М. Расчеты результатов проводили по формуле:

$$H_\mu = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \cdot 10^6 \quad (2)$$

где  $H_\mu$  – микротвердость, выраженная в МПа;  $P$  – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;  $d$  – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм.



На рисунке 6 приведена сканирующая электронная микроскопия пористого образца после проведения испытания на микротвердость. На рисунке 6а и 6б представлены микроснимки поверхности материала с нанесенными отпечатками. Значение микротвердости для рисунка 6а варьируется от  $1,81 \cdot 10^3$  до  $2,24 \cdot 10^3$  МПа. Значение микротвердости для рисунка 6б варьируется от  $1,85 \cdot 10^3$  до  $2,38 \cdot 10^3$  МПа. При этом, четвертый отпечаток слева характеризуется значением микротвердости на уровне  $4,04 \cdot 10^3$  МПа. Серые участки микроструктуры характеризуются открытыми порами, что отражается на значении микротвердости.

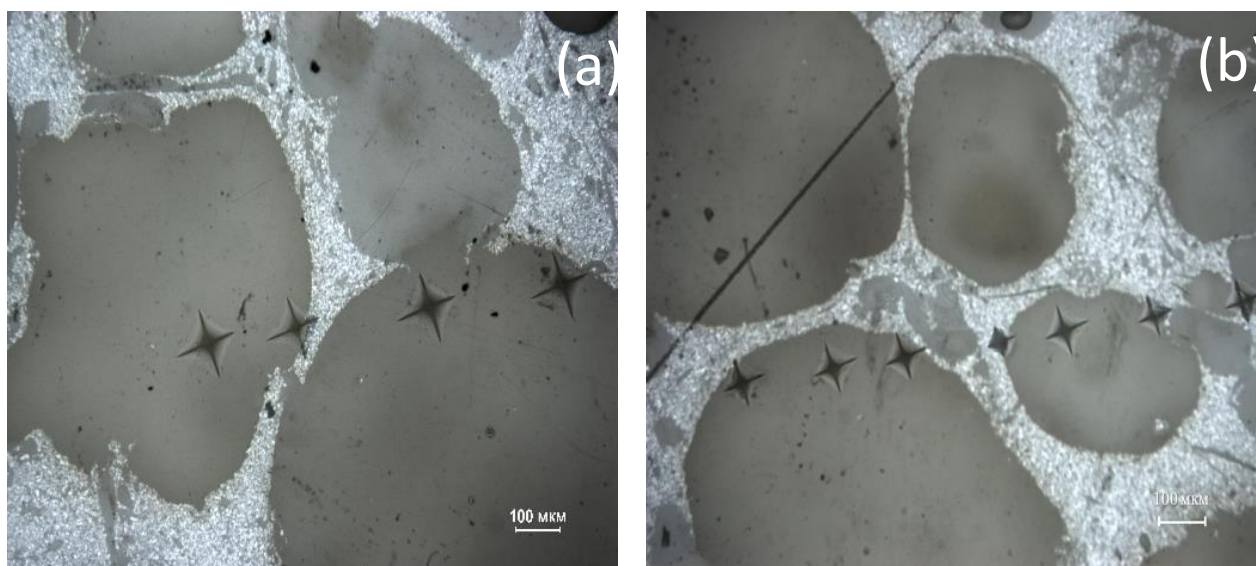


Рисунок 6 – Микроструктура пористых материалов на основе армированного порошка  $Gd_2Zr_2O_7$ : (а) – с диагональю отпечатка около 100 мкм и нагрузкой 9,8Н; (б) – с диагональю отпечатка около 140 мкм и нагрузкой 19,6Н

Большая часть пор сообщается между собой, выходит на поверхность и может быть заполнена водой; такие поры считают открытыми. Малая часть пор изолирована, недоступна для заполнения водой: эти поры называют закрытыми.

Пористость керамики характеризуется следующими показателями:

Кажущаяся плотность  $\rho_k$ , г/см<sup>3</sup> – плотность объемного материала, содержащего поры, определяли по формуле:

$$\rho_k = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Кажущаяся плотность образца рис. 3а составляла 3,686 г/см<sup>3</sup>, образца рис. 3б составляла 1,66 г/см<sup>3</sup>;

Общая пористость  $\Pi_{об}$  – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала, вычисляли по формуле:

$$\Pi_{об} = \Pi_o + \Pi_z = (1 - \rho_u / \rho_t) \cdot 100\% \quad (4)$$

Общая пористость образца рис. 3а равна 38,4 %, образца рис. 3б равна 72,4 %;

Открытая пористость – объем открытых пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала, определяли по формуле:

$$P_o = P_{об} - P_z \quad (5)$$

Открытая пористость образца рис. 3а равняется 19,7 %, для образца рис. 3б равняется 41,5 %/

### **Заключение**

Установлено, что структура пенокриогелей, размер и форма пор определяются температурой и продолжительностью криогенного структурирования, концентрацией полимера в исходном растворе, молекулярной массой ПВС и содержанием в его молекулах ацетильных группировок.

Результаты, полученные в ходе экспериментов, позволили сформулировать рекомендации по технологическому режиму синтеза пористых композиционных материалов с керамической матрицей на основе цирконата гадолиния, армированной керамическими волокнами с необходимым объемом порового пространства и размером пор.

Изученные закономерности изменения механических свойств керамики от пористости позволяют контролировать соотношение объема порового пространства и эксплуатационных свойств материала, что существенно расширяет возможности его практического применения.

Впервые в рамках одной работы изучены структура, механические свойства (микротвердость, плотность материала, открытая и общая пористость), деформационное поведение керамики на основе  $Gd_2Zr_2O_7$  в широком интервале изменения объема порового пространства и армированных пористых композиционных материалов.

### ***Библиографический список***

1. Ewing R. C. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides / R. C. Ewing // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, Is. 11. – P. 5949–5971.
2. Получение, фазовый состав и механические свойства пористой керамики на основе плазмохимического диоксида : спец. 05.17.11 «Технология силикат. и тугоплавких неметал. материалов» : автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. П. Буякова ; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2000. – 19 с.

3. Shatkovskiy Ya. A. Ceramic high-porous composite materials based on  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  / Ya. A. Shatkovskiy, I. F. Zakirov, N. V. Obabkov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 020061.
4. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – Москва : Химия, 1983. – 394 с.
5. Хохлов А. Р. Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – Москва : Мир, 2000. – 545 с.
6. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта / В. И. Лозинский, Н. Г. Сахно, Л. Г. Дамшкалин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73. – С. 225–234.
7. Высокоплотный керамический материал  $Cd_2Zr_2O_7$  со структурой пироклора для экологически безопасной изоляции РАО / С. Ю. Саенко, В. А. Шкуропатенко, Р. В. Тарасов, [и др.] // Збірник наукових праць ПАТ «Укрнді Вогнетривів ім. А. С. Бережного». – 2015. – № 115. – С. 64–73.
8. Shatkovskiy Ya. A. High-porous ceramic composite materials based on  $Gd_2Zr_2O_7$  / I. F. Zakirov, V. V. Kartashov // Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. Секция 5. Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020 (18–22 мая 2020 г.) / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2020. – С. 835–837.
9. Porous ceramics obtained with the use of aluminum hydroxide powder / I. A. Zhukov, E. S. Dedova, S. P. Buyakova [et al.] // Oriental Journal of Chemistry. – 2016. – № 32 (1). – P. 93–100.